

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-323850

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 3 H 1/02 | | 8106-2K | | |
| G 0 3 F 7/004 | 5 1 1 | | | |
| 7/027 | | | | |
| | 5 1 3 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-125825

(22)出願日 平成4年(1992)5月19日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 植田 健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

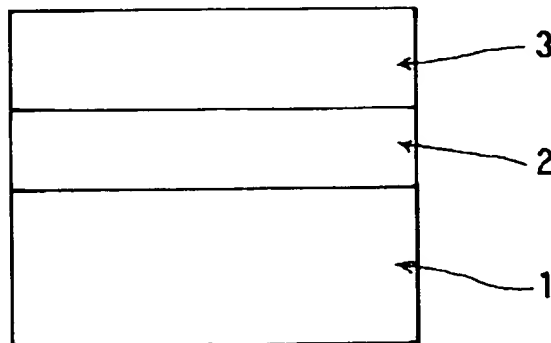
(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名)

(54)【発明の名称】 ホログラム記録媒体

(57)【要約】

【構成】 本発明のホログラム記録媒体は、基材1上に塗布したホログラム記録感材層2にレーザー光の干渉によって形成される干渉縞を記録したホログラムであって、感材層が架橋成分を含有する感光性材料と熱架橋剤または感光性材料と電離放射線硬化性材料とからなり、感材層への干渉縞の記録後に加熱架橋反応または電離放射線照射により硬化させ、干渉縞が安定化されたものである。

【効果】 本発明のホログラム記録媒体は、干渉縞の構造が安定化され、良好な記録時の感度を維持すると共に記録後の高度の耐候性を付与することができるものである。また、従来から知られている乾式記録の体積型ホログラム感光性材料に、熱架橋剤または電離放射線硬化性材料を添加するだけで良いので、極めて簡単にホログラムの耐環境性を向上できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に塗布したホログラム記録感材層にレーザー光の干渉によって形成される干渉縞を記録したホログラムであって、感材層が架橋成分を含有する感光性材料と熱架橋剤とからなり、感材層への干渉縞の記録後に加熱架橋反応により干渉縞が安定化されたことを特徴とするホログラム記録媒体。

【請求項2】 架橋成分が、水酸基を一分子内に2個以上含む化合物であり、また熱架橋剤が、保護されたイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、加熱架橋反応が、所定温度以上の加熱工程により脱保護されて出現したイソシアネート基と感光性材料中に含まれる水酸基とのウレタン結合の形成により行われることを特徴とする請求項1記載のホログラム記録媒体。

【請求項3】 基材上に塗布したホログラム記録感材層にレーザー光の干渉によって形成される干渉縞を記録したホログラムであって、感材層が電離線硬化性材料を含有し、感材層への干渉縞の記録後に電離放射線を照射し、電離線硬化性材料を硬化させ干渉縞が安定化されたことを特徴とするホログラム記録媒体。

【請求項4】 感光性材料が、乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料であることを特徴とする請求項1または3記載のホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感光性樹脂からなるホログラム記録感材を利用したホログラム記録媒体に関し、特に耐候性を付与したホログラム記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ホログラムは、光源からのレーザー光と物体からのレーザー光の干渉によって生ずる干渉縞を感光性樹脂に記録することによって製造される。記録材料としては、フォトレジスト、重クロム酸ゼラチン、ハロゲン化銀等が知られているが、いずれも解像性、コスト、耐湿度性等に問題があり、良好な体積位相型ホログラムは得られていない。またこれらの方法は、ホログラム記録後に現像工程が必要不可欠であるため、作業能力が悪いという欠点も有している。

【0003】これに対して、近年研究が盛んになってきた、モノマーの移動による生ずる屈折率差を利用したホログラム記録方式は、現像工程を必要とせず生産性が極めて優れた体積型位相ホログラム記録材料として注目されている。この方式は、現像液に浸漬する必要が無いことから乾式のホログラム記録材料と呼ばれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の乾式ホログラム記録材料においては一般的にモノマーの拡散移動を効率良く行うため、ガラス転移温度の比較的低い材料をバインダー成分として使用しなく

てはならず、得られるホログラムの耐環境性が十分とはいえなかった。なぜならば、ポリマー樹脂中の低分子量成分の拡散移動は、ポリマー鎖の熱運動が活発に起こるガラス転移温度以上では容易であるのに対して、ポリマー鎖の運動が凍結されるガラス転移温度以下では起こりにくくなるためである。従って、乾式記録での体積型ホログラム記録感材は、その記録時の感度（回折効率）を上げるためには低いガラス転移温度であることが必要であり、他方、耐環境性の付与のためには高いガラス転移温度が必要となるため、感度と耐環境性を両立することは困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく種々検討の結果、本発明のホログラム記録媒体は、第1に、基材上に塗布したホログラム記録感材層にレーザー光の干渉によって形成される干渉縞を記録したホログラムであって、感材層が架橋成分を含有する感光性材料と熱架橋剤とからなり、感材層への干渉縞の記録後に加熱架橋反応により干渉縞が安定化されたことを特徴とする。

【0006】また、本発明のホログラム記録媒体として、第2に基材上に塗布したホログラム記録感材層にレーザー光の干渉によって形成される干渉縞を記録したホログラムであって、感材層が電離線硬化性材料を含有し、感材層への干渉縞の記録後に電離放射線を照射し、電離線硬化性材料を硬化させ干渉縞が安定化されたことを特徴とする。

【0007】即ち本発明は、高い感度と良好な耐環境性を共に有する体積型ホログラム記録媒体に関するものである。

【0008】まず、本発明において、図1はホログラム記録材料を有する積層体の1例の断面を示したものである。ベースとなる基材1上に感光性材料と熱架橋剤とからなるホログラム記録感材層2、または感光性材料と電離放射線硬化性材料とからなるホログラム記録感材層2を形成し、感材層上にはホログラムを保護するための保護膜3が設けられている。

【0009】本発明におけるホログラム記録感材層は、第1に感光性材料と熱架橋性の架橋剤とからなり、第2に感光性材料と電離放射線硬化性材料とからなる。

【0010】まず、本発明のホログラム記録媒体に共通する感光性材料について説明する。感光性材料としては、乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料であり、モノマー、光重合開始剤、バインダーを主成分とする。まず、モノマーとしては、一分子中に少なくともエチレン性不飽和二重結合を1個有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価ア

ミン化合物とのアミド結合が挙げられる。

【0011】不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0012】また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの（2-アクリルオキシエチル）エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-（1-ナフチルオキシ）エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどである。

【0013】また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレ

ト、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0014】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-〔p-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（アクリロキシエトキシフェニル）ジメチルメタン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0015】イタコン酸エステルとしてはエチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

【0016】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

【0017】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

【0018】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

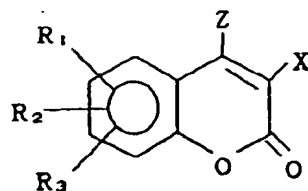
6

【0030】(東亜合成化学工業(株)製、商品名、ア ★アクリロキシ・ジエトキシフェニル) アロバン(新中村
ロニックス M-325)、また、2, 2'-ビス(4-★50 化学(株)製、商品名、NKエステル A-BPE-4)、テ

トラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学(株)製、商品名、NKエステル A-TMMT)等が挙げられる。

【0031】次に、光重合開始剤・増感剤は、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-アロバンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジベンゾイル(1, 2-ジフェニルエタンジオン)、ベンゾイン(2-フェニル-2-ヒドロキシ-アセトフェノン)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル(nとisoの50:50混合物)、ベンゾインアルキルエーテル、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4, 4'-ジアジドカルコン、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-アセトン、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノン、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-2-アロパノン-2'スルホン酸、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-2-アロパノン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、1, 3-ビス-(4'-アジドシンナリデン)-2-アロパノン、ア*40

一般式(1)



【0034】(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立 ※アルキルアミノ基、低級ジアルケニルアミノ基又は脂環して水素原子、クロル原子、低級アルコキシ基、低級ジ※50 式アミノ基を示す。Xは炭素及びヘテロ原子の総数が5

*ジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノン-2', 2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-メチル-シクロヘキサノン2, 2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン硫酸塩、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、ナフトキノ(1, 2)ジアジド(2)-4-スルホン酸のナトリウム塩、ナフトキノ(1, 2)ジアジド(2)-5-スルホン酸のナトリウム塩、ナフトキノ(1, 2)ジアジド(2)-5-スルホン酸エステル(1)、ナフトキノ(1, 2)ジアジド(2)-5-スルホン酸エステル、ナフトキノ(1, 2)ジアジド(2)-5-スルホン酸エステル(3)-ノボラック樹脂エステル、ジアゾ樹脂(ジアゾジフェニルアミン・パラホルムアルデヒド縮合物の硫酸塩及び塩化亜鉛複塩等)、トリフェニルビリリウム過塩素酸塩、4-メトキシフェニル-2, 6-ジフェニルビリリウム過塩素酸塩、4-ブトキシフェニル-2, 6-ジフェニルビリリウム過塩素酸塩、トリフェニルチオビリリウム過塩素酸塩、4-メトキシフェニル-2, 6-ジフェニルチオビリリウム過塩素酸塩、チオキサント(2-メチル-9H-チオキサンセン-9-オン)、クロロチオキサント(2-クロロ-9H-チオキサンセン-9-オン)、2-イソプロピルチオキサント(2-イソプロピル-9H-チオキサンセン-9-オン)、ジベンゾスベロン、2, 5-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、1-アセチルアミノ-4-ニトロナフタレン、5-ニトロアセナフテン、1-ニトロピレン、α, α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、又、商品名: カヤキュアMBP(日本化薬(株)製)、商品名: UVECRYL P36(UCB)等が挙げられ、これらは単独でも、また混合して使用することができる。

【0032】また、下記一般式(1)で示されるクマリン化合物と有機過酸化物が挙げられる。

【0033】

【化3】

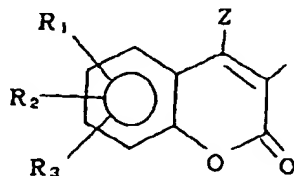
～9個の複素環基、又は-COY基を表す。ここにYは炭素数1～4の置換又は非置換のアルキル基、低級アルコキシ基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のステリル基、又は置換又は非置換の3'-クマリノ基を表す。またZは水素原子又はシアノ基を表す。)式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 として好ましくは水素原子、クロル原子、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-メチル-N-プロピルアミノ等の低級ジアルキルアミノ基、N-モルホリノ、N-ピペリジノ等の脂環式アミノ基、ジプロピルアミノ、ジ(α -メチルプロピル)アミノ基等の低級ジアルケニルアミノ基等があげられる。

【0035】Xにおける複素環基としては2-イミダゾール、2-N-メチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾール、2-(4-フェニル)-イミダゾール、2-オキサゾール、2-ベンズオキサゾール、2-(4-フェニル)オキサゾール、2-チアゾール、2-ベンズチアゾール、2-(4-フェニル)チアゾール、2-(5-フェニル)チアゾール、2-(5-トリル)チアゾール、2-(5-ビフェニル)チアゾール、2-(5-p-メトキシフェニル)オキサジアゾール、2-(5-p-クロルフェニル)オキサジアゾール等の残基があげられる。

【0036】また、-COY基におけるYとしてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、 β -シアノエチル、エトキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチルなどの置換又は非置換の C_1 ～ C_6 のアルキル基、フェニル、p-シアノフェニル、p-メチルフェニル、p-メトキシフェニル、m-ヒドロキシカルボニルフェニル等の置換又は非置換のフェニル基、ステリル、p-メトキシステリル、p-シアノステリル、m-クロルスステリル等のステリル基、及び下記一般式で示される3-クマリノ基、

【0037】

【化4】



【0038】(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、Zは前記一般式(1)式における同じ)等があげられる。

【0039】クマリン化合物の具体例としては3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメチルアミノクマリン、メチル、7-ジエチルアミノ-3-クマリノイルアセテート、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス

(7-ジエチルアミノ)クマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジメトキシアミノ)クマリン、7-ジエチルアミノ-5,7'-ジメトキシ-3,3'-ビスクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5'-フェニルチアジアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等があげられる。。

【0040】クマリン化合物と混合して使用される有機過酸化物の好ましい化合物としては、メチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノン-パーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、 α -ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼン-パーオキサイド、 α -ブチルミルパーオキサイド、ジミルパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(α -ブチルミルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ(α -ブチルパーオキシ)イソフタレート、ジ(α -ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(α -ブチルパーオキシ)フタレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ- α -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,5-ジメチル-2,5-(ジベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等が使用される。

【0041】これらの中で特に好ましいものとしてはジ(α -ブチルパーオキシ)イソフタレート、ジ(α -ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(α -ブチルパーオキシ)フタレート、3,3',4,4'-テトラ- α -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンが挙げられる。

【0042】本発明におけるバインダーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルローズ、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群から選択されるモノマーを重合成分とする共重合体等が用いられる。

【0043】これらのうち特に好ましいものとして、ガラス転移温度が比較的低いポリイソブレン、ポリブタジ

エン、ポリクロロアレン、またポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、酢酸ビニルを重合成分とする単重合または共重合体である、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

【0044】モノマーは、バインダー樹脂100重量部に対して10重量部～1000重量部の割合で使用され、また、光重合開始剤は、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部～10重量部の割合で使用される。

【0045】このような感光性材料としては、後述するような溶剤に溶解した形で市販されている、例えばデュボン社製のHRF-750、HRF-700、HRF-600、HRF-500E、オムニデックス352等を使用できる。

【0046】次に、第1のホログラム記録媒体において、感光性材料に添加される熱架橋剤について説明する。

【0047】熱架橋剤は、所定温度以上の加熱により脱保護され、2個以上のイソシアネート基を出現させることができるブロックイソシアネート化合物であり、感光性材料中に含有される水酸基を一分子内に2個以上含む化合物と架橋反応するものである。

【0048】ブロックイソシアネートとしては、トリレ*

*ンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタレンジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート等のジイソシアネート、トリイソシアネート化合物を、メタノール、エタノール等のアルコール系、フェノール、クレゾール等のフェノール系、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等の活性メチレン系化合物をブロック化剤として用いたものが挙げられる。

【0049】これらのうち、特に好ましいものとしては、解離温度が比較的低いメタクレゾールによりブロックされたトリレンジイソシアネート、アセチルアセトンによりブロックされたトリレンジイソシアネートである。また、ブロックイソシアネートの解離温度を低くするために触媒を添加する方法も有用である。好ましい触媒として1, 3-ジアセトキシテトラブチルスタノキサン等がある。表1にトリレンジイソシアネートの代表的なブロック化剤と解離温度との関係を示す。

【0050】

【表1】

| ブロック化剤 | 解 離 温 度 | |
|------------|---------|---------|
| | 触媒なし | 触媒有り |
| メタノール | 180-185 | 150-155 |
| エタノール | 180-185 | 120-125 |
| フェノール | 140-145 | 105-110 |
| m-クレゾール | 135-140 | 100-105 |
| p-ニトロフェノール | 120-125 | 80-90 |
| アセチルアセトン | 105-110 | 115-120 |
| アセト酢酸エチル | 125-130 | 125-130 |
| マロン酸エチル | 115-120 | 115-120 |

【0051】次に、感光性材料における水酸基を一分子内に2個以上含む化合物としては、熱架橋剤におけるイソシアネート基との架橋反応が可能である水酸基を有するバインダーを使用するとよい。このようなバインダーとしてはトリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分鹸化物、メチルメタクリレート-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0052】このようなバインダーを含有する感光性材※50

※料においては、熱架橋剤はバインダー100重量部に対して0.1重量部～10重量部の割合で使用するとよい。

【0053】しかしながら、体積型ホログラム記録用途の感材であればいずれも本発明に適用可能であり、バインダー中に水酸基が含まれない場合は、熱架橋剤との架橋反応を行うために水酸基を一分子内に2個以上含む化合物、例えば、2個以上のアルコール類を感光性材料中に含有させていてもよい。このようなアルコールとして

はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0054】このような感光性材料においては、熱架橋剤は、バインダー100重量部に対して0.1重量部～20重量部の割合で、またアルコールはバインダー100重量部に対して0.1重量部～20重量部の割合で使用するといふ。

【0055】その他、感光性材料成分としては、例えば可塑剤、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が添加されていてもよい。

【0056】上記したホログラム記録媒体形成材料は、溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等と混合して溶液とされ、後述する基材上に、乾燥後膜厚1 μ m～100 μ mに塗布形成され、ホログラム記録層とされる。

【0057】このようにして作製されたホログラム記録媒体は、リップマン型、またはデニッシュ型ホログラム形成装置により、2光束のレーザーの干渉により記録し、ホログラムが形成される。

【0058】次に、ホログラムを記録した積層体は、紫外線による露光処理によって感材を硬化して干渉縞を安定化させた後、加熱して熱架橋工程を行い、さらに干渉縞を安定化させる。この熱処理工程は、ブロックイソシアネートが脱保護される温度以上に所定時間放置することにより、イソシアネート基を出現させ、フォトポリマー感材中に含まれる水酸基とウレタン結合を形成させる工程である。

【0059】次に、本発明の第2のホログラム記録媒体について説明する。第2のホログラム記録媒体における電離放射線硬化性材料としては、電子線硬化性材料および紫外線硬化性材料が有用であり、電子線硬化性材料と紫外線硬化性材料とは、後者が光重合開始剤は増感剤を含有することを除いて成分的に同様なものであり、一般的には皮膜形成成分としてその構造中にラジカル重合性の活性基を有するポリマー、オリゴマーを主成分とするものである。

【0060】特に好ましいものは、アクリレート系、エポキシ系、アセタール系、クロルメチル系の架橋性成分を有する比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタ

ジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、ポリスチレン樹脂等である。

【0061】また、上記の電子線硬化性材料を紫外線硬化樹脂とするためには、この中に光開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いるといふ。

10 【0062】電離放射線照射による干渉縞の安定工程では、従来の技術がそのまま使用でき、例えば電子線照射の場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速機から放出される50～1,000KeV、好ましくは100～900KeVのエネルギーを有する電子線を0.1～100Mrad、好ましくは1～10Mrad、照射することにより行える。

20 【0063】また紫外線照射の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から発せられる紫外線を0.1～10000mJ/cm²、好ましくは10～1000mJ/cm²照射することにより行う。

【0064】このような感光性材料においては、電子線硬化性材料と紫外線硬化性材料は、バインダー100重量部に対して0.1重量部～20重量部の割合で使用するとよい。

【0065】その他、感光性材料成分としては、例えば可塑剤、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が添加されていてもよい。

【0066】この第2のホログラム記録媒体形成材料は、溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等と混合して溶液とされ、後述する基材上に、乾燥後膜厚0.1 μ m～100 μ mに塗布形成され、ホログラム記録層とされる。

【0067】このようにして作製されたホログラム記録媒体は、リップマン型、またはデニッシュ型ホログラム形成装置により、2光束のレーザーの干渉により記録し、ホログラムが形成される。

【0068】以下、第1または第2の記録媒体における基材、及び感光層上に設けられる保護層について説明する。ホログラム記録媒体積層体の基材として用いられるも

15

のとしては、厚さ0.01~100mm、好ましくは1~5mmのガラス基板、アクリル基板、ポリカーボネート基板、ポリエチレン基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレンテレフタレート基板、ポリスチレン基板等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものとしては、機械的強度が十分で、複屈折率が少なく、透明度が高いガラス基板、アクリル基板、ポリカーボネート基板である。

【0069】また、上記ホログラム記録層上には保護層が設けられ、保護膜として用いるものとしては、厚さ0.001~10mm、好ましくは0.01~0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、アクリルフィルム、ポリアセチルロースフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルムなど耐候性の良好な透明樹脂フィルム及びスピンコートにより形成するものとしてはトリアセチルロース膜、ポリビニルアルコール膜、ポリメチルメタクリレート膜等が挙げられる。

【0070】第1及び第2のホログラム記録媒体における感光層保護層を得る手段としては種々考えられるが、いずれも本発明で適用可能と思われる。例えば、基材1上に、ホログラム記録材料を含む溶液をスピンコート、バーコート等で塗布・乾燥した後、保護膜をゴムローラーで貼り合わせる、又はスピンコートで形成する方法などである。

【0071】

【作用及び発明の効果】本発明の第1のホログラム記録媒体は、感光性樹脂からなるホログラム記録材料に熱架橋剤を含有させて形成するものであり、ホログラム記録後に加熱架橋反応を行うことにより、干渉縞の構造を安定化させることができ、良好な記録時の感度を維持すると共に記録後の高度の耐候性を付与することができるものである。この詳細な理由は不明であるが、熱架橋反応が、付加反応機構により起こるため、ホログラム記録に際してのモノマーの重合におけるラジカル重合機構と相違し、体積収縮がほとんど無いため干渉縞の構造は硬化反応前後で維持することができるので、光学特性を維持することができ、矛盾する課題を解決しうるものである。また、従来から知られている乾式記録の体積型ホログラム感光性材料に、少量のブロックイソシアネートを添加するだけで良いので、極めて簡単にホログラムの耐環境性を向上できるという利点がある。

【0072】また、本発明の第2のホログラム記録媒体は、電離放射線により架橋反応を行うバインダー成分を*

オムニデックス352 (DuPont社製) 100部

内訳 感材成分 25部

メチルエチルケトン 55部

トルエン 20部

熱架橋剤 10.1部

内訳 m-クレゾールでブロックされた

16

*含有するホログラム記録材料を有する積層体を、ホログラム記録後電離放射線を照射し架橋反応を行うことにより、干渉縞の構造が安定化するため、乾式記録の体積型ホログラム記録材料に従来の方法では困難であった良好な記録時の感度と、高度の耐候性を付与することができる。本発明において、上記のような効果を有する理由は、ホログラム記録時のガラス転移温度が低くモノマーの拡散が容易であるため高感度であることと、記録後のホログラムに電離放射線照射により架橋反応を行いガラス転移温度を高くすることにより耐候性が得られるためと考えられる。従来から知られている乾式記録の体積型ホログラム感光性材料に電離放射線硬化性のバインダー成分を少量添加するだけで良いので、極めて簡単にホログラムの耐環境性を向上できる有効な方法である。

【0073】本発明の第1及び第2のホログラム記録媒体は、下記表2に示すような環境下においても光学特性を維持することができる。従来の工程によるものが、これらの環境試験により光学特性が劣化してしまうことを考えると、今回発明するに至った感光性材料に熱架橋剤を添加し、熱架橋を行う方法、または感光性材料に電離放射線硬化性材料を添加して硬化させる方法は、耐候性付与の方法として極めて有効と思われる。

【0074】

【表2】

| 番 号 | 試 験 項 目 |
|-----|--------------|
| 1 | 60℃で500時間放置 |
| 2 | 80℃で500時間放置 |
| 3 | 100℃で200時間放置 |
| 4 | 150℃で2時間放置 |

【0075】本発明のホログラム記録媒体は、耐候性が要求されるホログラフィック光学要素用途、例えばホログラムスキャナー用、レーザービームスキャナー用、ヘッドアップディスプレイのコンバイナー用、ソーラーリフレクター用等への応用に適している。

【0076】以下、実施例により本発明を説明する。

【0077】

【実施例】

(実施例1) 熱架橋剤を含むホログラム記録感材を以下のように調整した。

【0078】

| | |
|----------------|------|
| トリレンジイソシアネート…… | 5部 |
| グリセリン …… | 5部 |
| 1, 3-ジアセトキシテトラ | |
| ブチルスタノキサン …… | 0.1部 |

調整したホログラム記録感材を、厚さ3.0mmのガラス基板（スズキグラステック社）上に、スピンコート法にて塗布・乾燥し、厚さ25 μ mの塗膜を形成し、膜厚50 μ mのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フイルム（株）製）をラミネートした。

【0079】これに、回折光の角度が45°になるように514nmのArレーザを用いて、反射型のホログラム回折格子を作製した。

【0080】次いで、高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²紫外線を照射し、さらに120℃に30分間、加熱処理して架橋反応を行った。

| | | |
|---------------------|----|------|
| HRF-750 (DuPont社製) | …… | 100部 |
| 内訳 感材成分 | …… | 25部 |
| メチルエチルケトン | …… | 55部 |
| トルエン | …… | 20部 |
| 熱架橋剤 | …… | 5部 |
| 内訳 アセチルアセトンでブロックされた | | |
| トリレンジイソシアネート…… | | 5部 |

この場合は、実施例1と異なり感光製樹脂HRF-750のバインダー成分に水酸基が含まれるため、熱架橋剤にアルコールが不必要となっている。

【0084】調整したホログラム記録感材を、厚さ3.0mmのアクリル基板（アクリライト：三菱レーヨン（株）製）上に、スピンコート法に塗布・乾燥し、厚さ25 μ mの塗膜を形成し、膜厚500 μ mのアクリルシート（アクリライト：三菱レーヨン（株）製）をラ

ミネートした。

【0085】これに、回折光の角度が62°になるように514nmのArレーザを用いて、反射型のホログラム回折格子を作製した。高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²紫外線を照射し、さらに120℃に30分間加熱処理し架橋反応を行った。

【0086】得られたホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザで測定したところ、回折角度は61.54°で回折効率80%であった。このホログラム回折格子の100℃における高温放置試験を実施したところ、200時間放置後も、回折角度は61°で回折効率は81%であり、光学特性の変化はほとんどなく良好な耐候性を有していることがわかった。

【0087】（比較例1）実施例1において、熱架橋剤※

| | | |
|-----------------------|----|------|
| オムニデックス352 (DuPont社製) | …… | 100部 |
| 内訳 感材成分 | …… | 25部 |
| メチルエチルケトン | …… | 55部 |
| トルエン | …… | 20部 |
| 電離放射線架橋バインダー | …… | 7部 |
| 内訳 クロロメチル化ポリスチレン | …… | 5部 |

*【0081】得られたホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザで測定したところ、回折角度44.5°で回折効率は75%であった。このホログラム回折格子の150℃における高温放置試験を実施した結果、2時間放置後も、回折角度は44.5°で回折効率は80%であり、光学特性の変化はほとんどなく、良好な耐候性を有していることがわかった。

【0082】（実施例2）熱架橋剤を含むホログラム記録感材を以下のように調整した。

【0083】

※を除いた以外は全く同様の方法で作製したホログラム回折格子の光学特性を検討した。

【0088】この熱架橋工程を含まないホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザで測定したところ、回折角度は44.5°で回折効率は78%であった。このホログラム回折格子の150℃における高温放置試験を実施したところ、2時間放置後の光学特性を測定した結果、回折角度は38°で回折効率は52%であり、光学特性が大きく劣化した。

【0089】（比較例2）実施例2において、熱架橋剤を除いた以外は全く同様の方法で作製したホログラム回折格子について光学特性を検討した。この熱架橋工程を含まないホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザで測定したところ、回折角度は61°で回折効率は66%であった。このホログラム回折格子の100℃における高温放置試験を実施したところ、200時間放置後の光学特性を測定した結果、回折角度は52°で回折効率は20%であり、光学特性が大きく劣化した。

【0090】（実施例3）電離放射線硬化型バインダーを含むホログラム記録感材を以下のように調整した。

【0091】

調整したホログラム記録感材を、厚さ3.0mmのガラス基板(スズキグラステック社製)上に、スピンコート法にて塗布・乾燥し、厚さ20 μ mの塗膜を形成し、膜厚50 μ mのトリアセチルセルロースフィルム(富士写真フイルム(株)社製)をラミネートした。これに、回折光の角度が60°になるように514nmのArレーザーを用いて、反射型のホログラム回折格子を作製した。ここに、超高压水銀灯(アイクラフィック社)を用いて、1000mJ/cm²照射した。

【0092】このホログラム回折格子の光学特性を51*

HRF-750 (DuPont社製)

内訳 感材成分

メチルエチルケトン

トルエン

電離放射線架橋バインダー

内訳 ポリグリシジルメタクリレート

調整したホログラム記録感材を、厚さ3.0mmガラス基板(スズキグラステック社製)上に、スピンコート法にて塗布・乾燥し、厚さ20 μ mの塗膜を形成し、膜厚50 μ mのトリアセチルセルロースフィルム(富士写真フイルム(株)社製)をラミネートした。これに、回折光の角度が60°になるように514nmのArレーザーを用いて、反射型のホログラム回折格子を作製した。ここに、エレクトロカーテン型EB装置(ESI社)を用いて、175KeV、3Mard.照射した。

【0095】このホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザーで測定したところ、回折角度は59°で回折効率70%であった。このホログラム回折格子の100℃における高温放置試験において、200時間放置後も、回折角度は59°で回折効率は80%であり、光学特性の変化はほとんどなく良好な耐候性を有していることがわかった。

【0096】(比較例3)実施例3において、電離放射線硬化性樹脂を含まない以外は全く同様の方法で作製したホログラム回折格子について光学特性を検討した。この熱架橋工程を含まないホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザーで測定したところ、回折角度は6※

*4nmレーザーで測定したところ、回折角度は59°で回折効率は70%であった。このホログラム回折格子の100°における高温放置試験において、200時間放置後も、回折角度は59°で回折効率は80%であり、光学特性の変化はほとんどなく良好な耐候性を有していることがわかった。

【0093】(実施例4)電離放射線硬化型バインダーを含むホログラム記録感材を以下のように調整した。

10 【0094】

..... 100部

..... 25部

..... 55部

..... 20部

..... 5部

..... 5部

※0で回折効率は70%であった。このホログラム回折格子の150℃における高温放置試験において、2時間放置後の光学特性を測定したところ、回折角度は45°で回折効率は52%であり、光学特性が大きく劣化した。

【0097】(比較例4)実施例4において、電離放射線硬化性樹脂を含まない以外は全く同様の方法で作製したホログラム回折格子について光学特性を検討した。この熱架橋工程を含まないホログラム回折格子の光学特性を514nmレーザーで測定したところ、回折角度は44°で回折効率は66%であった。このホログラム回折格子の100℃における高温放置試験において、200時間放置後の光学特性を測定したところ、回折角度は49°で回折効率は20%であり、光学特性が大きく劣化した。

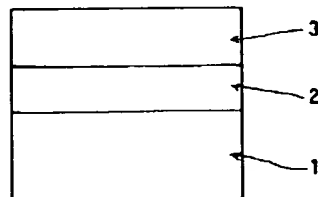
【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラム記録感材層を有する積層体の1例の断面を示した図である。

【符号の説明】

1は基材、2は熱架橋剤又は電離放射線硬化性材料を含む感材層、3は保護膜である。

【図1】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the hologram record medium which gave especially weatherability about the hologram record medium using the hologram record sensitized material which consists of a photopolymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] A hologram is manufactured by recording on a photopolymer the interference fringe produced by interference of the laser beam from the light source, and the laser beam from a body. As a record material, although the photoresist, the dichromated gelatin, the silver halide, etc. are known, all have a problem in a definition, cost, humidity-proof nature, etc., and the good volume phase type hologram is not obtained. Moreover, after hologram record, since the development process is indispensable, these methods also have the fault that working capacity is bad.

[0003] On the other hand, the hologram recording method using the refractive-index difference by movement of a monomer to produce by which research has prospered in recent years attracts attention as a volume type phase hologram record material in which does not need a development process but productivity is extremely excellent. This method is called dry-type hologram record material from there being no need of being immersed in a developer.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to perform spreading diffusion of a monomer efficiently generally in such a conventional dry type hologram record material, it was not able to be said that the resistance to environment of the hologram which must use low material as a binder component comparatively, and is obtained of a glass transition temperature was enough. Because, the spreading diffusion of the low molecular weight constituent in a polymer resin is because it is hard coming to happen below in the glass transition temperature by which movement of a polymer chain is frozen to being easy above the glass transition temperature to which the thermal motion of a polymer chain happens actively. Therefore, the volume type hologram record sensitized material in dry type recording needed to be a low glass transition temperature, in order to raise the sensitivity at the time of the record (diffraction efficiency), and since a glass transition temperature high in order to be grant of another side and a resistance to environment was needed, it was difficult [it] to be compatible in sensitivity and a resistance to environment.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The hologram record medium of this invention is variously characterized by being the hologram which recorded the interference fringe formed in the hologram record sensitized material layer applied on the base material of interference of a laser beam, having been set to the 1st from a photosensitive material and the heat cross linking agent in which a sensitized material layer contains a bridge formation component, and an interference fringe being stabilized by heating crosslinking reaction after record of the interference fringe to a sensitized material layer as a result of examination that the above-mentioned trouble should be solved.

[0006] Moreover, it is the hologram which recorded the interference fringe formed in the hologram record sensitized material layer applied to the 2nd on the base material of interference of a laser beam as a hologram record medium of this invention, and is characterized by for the sensitized material layer having contained ionizing-ray hardenability material, having irradiated ionizing radiation after record of the interference fringe to a sensitized material layer, having stiffened ionizing-ray hardenability material, and stabilizing an interference fringe.

[0007] That is, this invention relates to the volume type hologram record medium which has both high sensitivity and a good resistance to environment.

[0008] First, in this invention, drawing 1 shows the cross section of one example of the layered product which has hologram record material. The hologram record sensitized material layer 2 which consists of a photosensitive material and a heat cross linking agent, or the hologram record sensitized material layer 2 which consists of a photosensitive material and ionizing-radiation hardenability material is formed on the base material 1 used as the base, and the protective coat 3 for protecting a hologram is formed on the sensitized material layer.

[0009] The hologram record sensitized material layer in this invention is set to the 1st from a photosensitive material and the cross linking agent of heat cross-linking, and is set to the 2nd from a photosensitive material and ionizing-radiation hardenability material.

[0010] First, a photosensitive material common to the hologram record medium of this invention is explained. As a photosensitive material, it is a photosensitive material of a dry-type volume phase type hologram record use, and let a monomer,

a photopolymerization initiator, and a binder be principal components. First, as a monomer, the monomer in which the photopolymerization which has one ethylene nature unsaturation double bond at least and optical bridge formation are possible, oligomer, prepolymers, and those mixture are mentioned into a monad, for example, the ester of a unsaturated carboxylic acid and its salt, and a unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyhydric-alcohol compound and the amide combination with a unsaturated carboxylic acid and an aliphatic multiple-valued amine compound are mentioned.

[0011] As an example of the monomer of a unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, an isocrotonic acid, maleic acids and those halogenation unsaturated carboxylic acids, for example, a chlorination unsaturated carboxylic acid, a bromination unsaturated carboxylic acid, a fluoridation unsaturated carboxylic acid, etc. are mentioned. As a salt of a unsaturated carboxylic acid, there are above-mentioned sodium salt, above-mentioned potassium salt, etc. of an acid.

[0012] moreover, as an example of the monomer of the ester of an aliphatic polyhydric-alcohol compound and a unsaturated carboxylic acid As an acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1, 3-butanediol diacrylate, tetramethylene-glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, Sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, Sorbitol hexa acrylate, TORI (acryloyloxyethyl) isocyanurate, Polyester acrylate oligomer, 2-phenoxy ethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl methacrylate, phenol ethoxy rate monoacrylate, 2-(p-chloro phenoxy) ethyl acrylate, p-chlorophenyl acrylate, Phenyl acrylate, 2-phenylethyl acrylate, the ether of bisphenol A (2-acrylic oxy-ethyl), They are the ethoxylated bisphenol A diacrylate, 2-(1-naphthyloxy) ethyl acrylate, o-biphenyl methacrylate, o-biphenyl acrylate, etc.

[0013] moreover, as an example of the monomer of the ester of an aliphatic polyhydric-alcohol compound and a unsaturated carboxylic acid As an acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1, 3-butanediol diacrylate, tetramethylene-glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, There are sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexa acrylate, TORI (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester acrylate oligomer, etc.

[0014] As a methacrylic ester, tetramethylene-glycol dimethacrylate, Triethylene-glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1, 3-butanediol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetrapod methacrylate, Dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, Sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetrapod methacrylate, Screw-[p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, Screw - [p - (there is an acrylic oxyethoxy phenyl) dimethylmethane, 2, and 2-screw (4-methacryloyloxy phenyl) propane and methacrylic-acid-2-naphthyl etc.)

[0015] As itaconic-acid ester, ethylene glycol di-itaconate, propylene-glycol di-itaconate, 1, 3-butanediol di-itaconate, 1, 4-butanediol di-itaconate, tetramethylene-glycol di-itaconate, pentaerythritol di-itaconate, sorbitol tetrapod itaconate, etc. are mentioned.

[0016] As crotonic-acid ester, ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene-glycol JIKUROTNETO, pentaerythritol JIKUROTNETO, sorbitol tetrapod crotonate, etc. are mentioned.

[0017] As isocrotonic-acid ester, ethylene glycol JIISO crotonate, pentaerythritol JIISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc. are mentioned.

[0018] As a maleate, ethylene glycol JIMARETO, triethylene-glycol JIMARETO, pentaerythritol JIMARETO, sorbitol tetrapod maleate, etc. are mentioned.

[0019] As a halogenation unsaturated carboxylic acid, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 1H, 1H, 2H, 2H-heptadeca fluoro decyl acrylate, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propyl methacrylate, 1H, 1H and 2H, and 2H-heptadeca fluoro desyl methacrylate, methacrylic-acid - 2, 4, 6-TORIBUROMO phenyl, and dibromo neopentyl dimethacrylate (it NK-ester-DBN(s) tradename: --) the product made from New Nakamura Chemical industry, and dibromopropyl acrylate (NK ester A-DBP tradename: --) the product made from New Nakamura Chemical industry, and JIPUROMO propyl methacrylate (it NK-ester-DBP(s) tradename: --) The product made from New Nakamura Chemical industry, methacrylic-acid chloride, methacrylic acid - 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl, p-chloro styrene, methyl-2-chloro acrylate, ethyl-2-chloro acrylate, n-butyl-2-chloro acrylate, tribromophenol acrylate, tetrabromo phenol acrylate, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, as an example of the monomer of the amide of a unsaturated carboxylic acid and an aliphatic multiple-valued amine compound, a methylene screw acrylamide, methylene screw methacrylamide, 1, 6-hexamethylene screw acrylamide, 1, 6-hexamethylene screw methacrylamide, a diethylenetriamine tris acrylamide, a xylene screw acrylamide, xylene screw methacrylamide, N-phenyl methacrylamide, diacetone acrylamide, etc. are mentioned.

[0021] The poly isocyanate compound which has two or more isocyanate machines in one molecule indicated by JP,48-41708,B as other examples, Following general formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ (the inside R of a formula and R' express hydrogen or a methyl group.) The vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups etc. is mentioned into 1 molecule to which the vinyl monomer containing the hydroxyl group shown was made to add.

[0022] Moreover, polyfunctional acrylate and polyfunctional methacrylate, such as polyester acrylate and an epoxy resin which are indicated by the urethane acrylate indicated by JP,51-37193,A, JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B, respectively, and an acrylic acid (meta), can be mentioned.

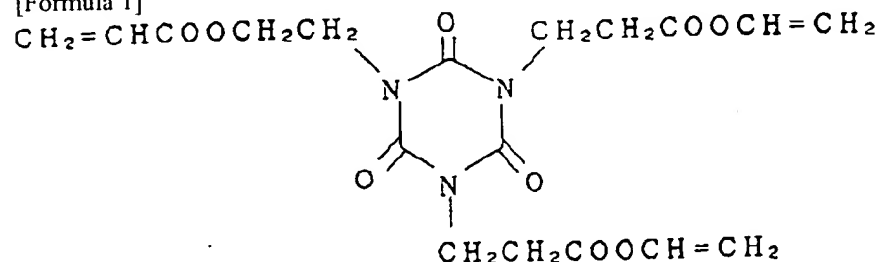
[0023] furthermore, a Japanese adhesion association magazine -- Vol.20 and the thing currently introduced to 7,300-308 page of No(es) as a photoresist monomer and oligomer can also be used

[0024] In addition, as a monomer containing phosphorus, monochrome (2-AKURIRO yloxy ethyl) acid phosphate (tradename : light ester PA, the product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry) and monochrome (2-meta-chestnut ROIKI ethyl) acid phosphate (tradename : light ester PM, the product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry) are mentioned, and tradename:RIPOKISHI VR-60 (Showa High Polymer Co., Ltd. make) which is an epoxy acrylate system, tradename:RIPOKISHI VR-90 (Showa High Polymer Co., Ltd. make), etc. are mentioned.

[0025] Moreover, tradename:NK ester M-230G (product made from New Nakamura Chemical industry) and tradename:NK ester 23G (product made from New Nakamura Chemical industry) are mentioned.

[0026] Furthermore, the thoria chestnut rates, [0027] which have the following structure expression

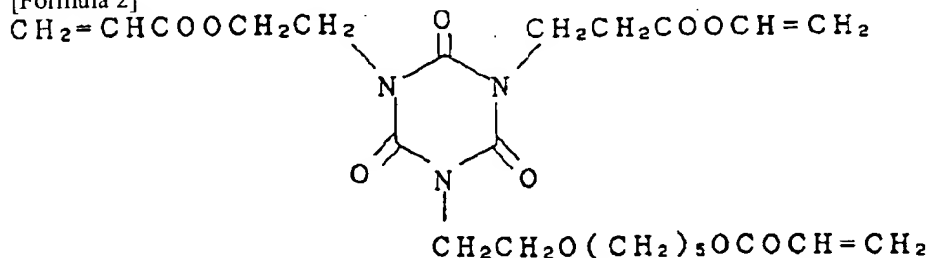
[Formula 1]



[0028] (The product made from Toagosei Chemical industry, a tradename, ARONIKKUSU M-315)

[0029]

[Formula 2]



[0030] (Product [made from Toagosei Chemical-industry], tradename and ARONIKKUSU M-325) and 2, and 2'-screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) A propane (the product made from new Nakamura Chemistry , a tradename, and NK ester A-BPE -4), tetramethylolmethane tetraacrylate (the product made from new Nakamura Chemistry , a tradename, NK ester A-TMMT), etc. are mentioned.

[0031] A photopolymerization initiator and a sensitizer Next, 4-dimethylamino benzoic acid, 4-dimethylamino methyl benzoate, 2-dimethylamino ethyl benzoate, 2-dimethylamino ethyl benzoate, 4-dimethylamino ethyl benzoate, 4-dimethylamino benzoic-acid butyl, 4-dimethylamino benzoic-acid 2-ethylhexyl, 4-dimethylamino isoamyl benzoate, 2 and 2-diethoxy acetophenone, a benzyl dimethyl ketal, a benzyl-beta-methoxy ethyl acetal, The 1-phenyl -1, a 2-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, A benzophenone, methyl o-benzoylbenzoate, a MIHIRASU ketone, A - screw diethylamino benzophenone, and 4 and 4'4, 4'-dichloro benzophenone, A dibenzoyl (1, 2-bibenzyl dione), a benzoin (2-phenyl-2-hydroxy-acetophenone), A benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, A benzoin-n-butyl ether, benzoin isobutyl ether, A benzoin butyl ether (50:50 mixture of n and iso), benzoin alkyl ether, 4'-isopropyl-2-hydroxy-2-methyl-propiophenone, 2-hydroxy-2-methyl-propiophenone, p-dimethylamino acetophenone, A p-t-UCHIRUTORI chloroacetophenone, a p-t-butyl dichloro acetophenone, p-azide benzaldehyde, p-azide acetophenone, p-azide benzoin acid, p-azide benzal acetophenone, p-azide benzalacetone, A 4 and 4'-diazido chalcone, 1, 3-screw -(4'-azide benzal)- Acetone, 2, 6-screw -(4'-azide benzal)- A cyclohexanone, 2, a 6-screw-(4'-AJISHITO benzal)-4-methylcyclohexanone, The 4 and 4'-diazido stilbene -2, 2' - disulfon acid, 1, and 3-screw-(4'-azide benzal)-2-propanone -2' sulfonic acid, 1, the 3-screw-(4'-azide benzal)-2-propanone -2, 2'-disulfon acid sodium, 1 A 3-screw-(4'-azide thinner SHIRIDEN)-2-propanone, An azide pyrene, 3-sulfonyl azide benzoic acid, 4-sulfonyl azide benzoic acid, 2, 6-screw -(4'-azide benzal)- Cyclohexanone - 2', 2 disulfon acid (sodium salt), 2, 6-screw -(4'-azide benzal)- The methyl-cyclohexanone 2, a 2'-disulfon acid (sodium salt), A 4-diazo diphenylamine sulfate, a 4-diazo-4'-methoxy-diphenylamine sulfate, A 4-diazo-3-methoxy-diphenylamine, the sodium salt of a naphthoquinone (1 2) diazido (2)-4-sulfonic acid, The sodium salt of a naphthoquinone (1 2) diazido (2)-5-sulfonic acid, A naphthoquinone (1 2) diazido (2)-5-sulfonate (1), A naphthoquinone (1 2) diazido (2)-5-sulfonate, Naphthoquinone (1 2) diazido (2)-5-sulfonate (3)-novolak-resin ester, A diazo resin (a sulfate, zinc chloride double salt, etc. of a diazo diphenylamine paraformaldehyde condensate), A triphenyl pyrylium perchlorate, 4-methoxyphenyl -2, 6-diphenyl pyrylium perchlorate, The

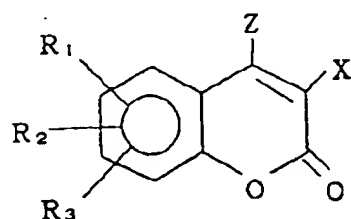
4-butoxy phenyl -2, 6-diphenyl pyrylium perchlorate, A triphenyl thio pyrylium perchlorate, 4-methoxyphenyl -2, 6-diphenyl thio pyrylium perchlorate, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone (2-methyl-9H-thioxanthene-9-ON), A chloro thioxan ton (2-chloro-9H-thioxanthene-9-ON), 2-isopropylthioxanthone (2-isopropyl-9H-thioxanthene-9-ON), Dibenzosulfone, 2, a 5-screw-(4'-diethylamino benzal) cyclopentanone, 1-acetylamino-4-nitroglycerine naphthalene, 5-nitroglycerine acenaphthene, A 1-nitroglycerine pyrene, alpha, and alpha-dichloro-4-phenoxy acetophenone, A 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone and a tradename: The kaya cure MBP (Nippon Kayaku Co., Ltd. make), tradename:UVECRYL P36 (UCB) etc. is mentioned, and these can be used, mixing, even if independent.

[0032] Moreover, the coumarin compound and organic peroxide which are shown by the following general formula (1) are mentioned.

[0033]

[Formula 3]

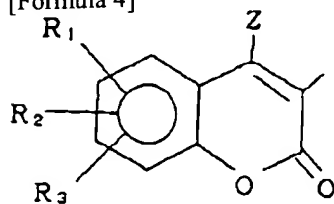
一般式 (1)



[0034] (R1, R2, and R3 show independently a hydrogen atom, a crawl atom, a lower alkoxy group, a low-grade dialkylamino machine, the low-grade dialkenyl amino group, or the alicyclic amino group among a formula, respectively.) As for X, the total of carbon and a hetero atom expresses 5-9 heterocycle machines or -COY basis. Y expresses the 3'-KUMARINO machine of the sterile machine of the phenyl group of the alkyl group of the substitution of carbon numbers 1-4, or not replacing, a lower alkoxy group, substitution, or not replacing, substitution, or not replacing here. moreover, Z expresses a hydrogen atom or a cyano group The inside of a formula, R1, R2, and R3 ***** -- low-grade dialkenyl amino groups, such as alicyclic amino groups, such as low-grade dialkylamino machines, such as lower alkoxy groups, such as hydrogen atom, crawl atom, methoxy, and ethoxy ** butoxy, dimethylamino, diethylamino, and N-methyl-N-propylamino, N-morpholino, and N-piperidino, JIPUOPENIRUAMINO, and a JI (alpha-methyl propenyl) amino group, etc. are raised preferably [0035] As a heterocycle machine in X, 2-imidazole, a 2-N-methyl imidazole, 2-benzimidazole, 2-(4-phenyl)- An imidazole, 2-oxazole, 2-bends oxazole, 2-(4-phenyl) oxazole, 2-thiazole, 2-bends thiazole, 2-(4-phenyl) thiazole, 2-(5-phenyl) thiadiazole, Residues, such as 2-(5-tolyl) thiadiazole, 2-(5-biphenyl) thiadiazole, 2-(5-phenyl) OKISA diazole, 2-(5-p-methoxyphenyl) OKISA diazole, and 2-(5-p-crawl phenyl) OKISA diazole, are raised.

[0036] As Y in -COY basis, moreover, a methyl, ethyl, a propyl, a hexyl, C1 -C6 of substitution, such as beta-cyano ethyl, ethoxy carbonylmethyl, and butoxy carbonylmethyl, or not replacing Alkyl group, A phenyl, p-cyano phenyl, p-methylphenyl, p-methoxyphenyl, Sterile machines, such as the phenyl group of substitution, such as an m-hydroxy carbonyl phenyl, or not replacing, sterile one, p-methoxy sterile, p-cyano sterile, and m-crawl sterile, and 3-KUMARINO machine shown by the following general formula, [0037]

[Formula 4]



[0038] (The inside R1 of a formula, R2, R3, and Z are the same also in the aforementioned general formula (1) formula) etc. -- it is raised

[0039] As an example of a coumarin compound, a 3-acetyl-7-dimethylamino coumarin, A 3-benzoyl-7-dimethyl-amino coumarin, the 3-benzoyl -5, 7-dimethoxy coumarin, A methyl, 7-diethylamino-3-KUMARI noil acetate, a 3-cinnamoyl-7-diethylamino coumarin, A - carbonyl screw (7-diethylamino) coumarin, and 3 and 3 '3, 3'-carbonyl screw (5, 7-JIMETOKISHIAMINO) coumarin, 7-diethylamino -5, 7'-dimethoxy -3, 3'-bisque marine ** A 3-(2'-bends imidazolyl)-7-diethylamino coumarin, A 3-(2'-bends OKISAZOIRU)-7-diethylamino coumarin, A 3-(5'-phenyl thia JIAZOIRU-2')-7-diethylamino coumarin, 3-(2'-bends thiazoyl)-7-diethylamino coumarin, 3, and 3'-carbonyl screw (4-cyano-7-diethylamino) coumarin etc. is raised. .

[0040] As a desirable compound of the organic peroxide used mixing with a coumarin compound Methyl ketone peroxide, cyclohexanon peroxide, Acetylacetone peroxide, t-butyl peroxide, a cumene hydroperoxide, Diisopropylbenzene-peroxide, t-butyl cumyl peroxide, Dicumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (t-butyl cumyl peroxy isopropyl) benzene, T-butylperoxyisopropylcarbonate, benzoyl peroxide, Di-tert-butyl peroxide isophthalate, di-tert-butyl peroxide terephthalate,

Di-tert-butyl peroxide phthalate, t-butyl par oxybenzoate, 3, 3', 4, a 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, 2 and the 5-dimethyl -2, 5-(dibenzoyl peroxy) hexane, etc. are used.

[0041] As a desirable thing, di-tert-butyl peroxide isophthalate, di-tert-butyl peroxide terephthalate, di-tert-butyl peroxide phthalate, 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone are especially mentioned in these.

[0042] As a binder in this invention, poly methacrylic-acid ester or its partial hydrolysate, Polyvinyl acetate or its hydrolyzate, polyvinyl alcohol, or its partial acetalization object, A triacetyl cellulose, a polyisoprene, a polybutadiene, a polychloroprene, Silicone rubber, polystyrene, a polyvinyl butyral, a polychloroprene, A polyvinyl chloride, a chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, Polly N-vinylcarbazole, or its derivative, The copolymer which uses as a polymerization component the monomer chosen from the monomer group of an acrylic acid, an acrylic ester, a methacrylic acid, a methacrylic ester, an acrylamide, acrylic nitril, ethylene, a propylene, a vinyl chloride, vinyl acetate, etc. which can be copolymerized is used.

[0043] The polyvinyl acetate and the ethylene vinylacetate copolymer which are the single polymerization or copolymer to which a glass transition temperature uses as a polymerization component comparatively the polyvinyl acetal and polyvinyl butyral which are a low polyisoprene, a polybutadiene, a polychloroprene, and the partial acetalization object of polyvinyl alcohol, and vinyl acetate as a desirable thing among these especially, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, etc. are mentioned.

[0044] A monomer is used at a rate of the 10 weight sections - 1000 weight section to the binder resin 100 weight section, and a photopolymerization initiator is used at a rate of 1 weight section - 10 weight section to the binder resin 100 weight section.

[0045] In the form dissolved in a solvent which is mentioned later as such a photosensitive material, it is marketed, for example, HRF-750 made from TEYUPON, HRF-700, HRF-600, HRF-500E, and homme NIDEKKUSU 352 grade can be used.

[0046] Next, it is in the 1st hologram record medium, and the heat cross linking agent added by photosensitive material is explained.

[0047] The deprotection of the heat cross linking agent is carried out by heating more than predetermined temperature, and it is the block isocyanate compound which can make two or more isocyanate machines appear, and carries out crosslinking reaction to the compound which contains the hydroxyl group contained in a photosensitive material in [two or more] a monad.

[0048] As a block isocyanate, tolylene diisocyanate, 1, 5-naphthylene diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, a tolidine isocyanate, 1, 6-hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, Xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, triphenylmethane-color diisocyanate, Diisocyanate, such as tris (isocyanate phenyl) thio phosphate, In tri-isocyanate compound, the thing using activity methylene system compounds, such as phenol systems, such as alcoholic systems, such as a methanol and ethanol, a phenol, and cresol, an acetylacetone, and an ethyl acetoacetate, as a blocking agent is mentioned.

[0049] They are the tolylene diisocyanate by which dissociation temperature was comparatively blocked by the low metacresol as an among these especially desirable thing, and tolylene diisocyanate blocked by the acetylacetone. Moreover, in order to make dissociation temperature of a block isocyanate low, the method of adding a catalyst is also useful. There is 1 and 3-diacetoxy tetrabutyl stanoxane etc. as a desirable catalyst. The relation of the typical blocking agent and typical dissociation temperature of tolylene diisocyanate is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

| ブロック化剤 | 解 離 温 度 | |
|------------|---------|---------|
| | 触媒なし | 触媒有り |
| メタノール | 180-185 | 150-155 |
| エタノール | 180-185 | 120-125 |
| フェノール | 140-145 | 105-110 |
| m-クレゾール | 135-140 | 100-105 |
| p-ニトロフェノール | 120-125 | 80-90 |
| アセチルアセトン | 105-110 | 115-120 |
| アセト酢酸エチル | 125-130 | 125-130 |
| マロン酸エチル | 115-120 | 115-120 |

[0051] Next, it is good to use the binder which has the hydroxyl group in which crosslinking reaction with the isocyanate machine in a heat cross linking agent is possible as a compound which contains the hydroxyl group in a photosensitive material

in [two or more] a monad. As such a binder, a triacetyl cellulose, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, an ethylene-vinylacetate-copolymer partial saponification object, a methyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer, etc. are mentioned.

[0052] As for a heat cross linking agent, in a photosensitive material containing such a binder, it is good to use it at a rate of 0.1 weight section - 10 weight section to the binder 100 weight section.

[0053] However, in order to perform crosslinking reaction with a heat cross linking agent, the compound which contains a hydroxyl group in [two or more] a monad, for example, the alcohols more than divalent, may be made to contain in a photosensitive material, when all can be applied to this invention and a hydroxyl group is not contained in a binder, if it is the sensitized material of a volume type hologram record use. As such alcohol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a tetraethylene glycol, a pentaerythritol, dipentaerythritol, etc. are mentioned.

[0054] In such a photosensitive material, a heat cross linking agent is the rate of 0.1 weight section - 20 weight section to the binder 100 weight section, and, as for alcohol, it is good to use it at a rate of 0.1 weight section - 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0055] In addition, as a photosensitive material component, a plasticizer, a glycerol, a diethylene glycol, a triethylene glycol and various kinds of non-ion system surfactants, the cation system surfactant, and the anion system surfactant may be added, for example.

[0056] As a solvent the above-mentioned hologram record-medium formation material An acetone, a methyl ethyl ketone, A methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, benzene, toluene, A xylene, chlorobenzene, a tetrahydrofuran, a methyl cellosolve, Ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, It mixes with ethyl acetate, 1, 4-dioxane, 1, 2-dichloroethane, dichloromethane, chloroform, a methanol, ethanol, an isopropanol, etc., and considers as a solution, and on the base material mentioned later, application formation is carried out and it considers as a hologram record layer at 1 micrometer - 100 micrometers of thickness after dryness.

[0057] Thus, the produced hologram record medium is recorded by interference of the laser of the 2 flux of light with the Lippmann type or DENISHUKU type hologram formation equipment, and a hologram is formed.

[0058] Next, after the layered product which recorded the hologram hardens a sensitized material and stabilizes an interference fringe by exposure processing by ultraviolet rays, it is heated, performs a heat bridge formation process, and stabilizes an interference fringe further. This heat treatment process is the hydroxyl group which an isocyanate machine is made to appear and is contained in a photopolymer sensitized material, and a process in which a urethane bond is made to form by carrying out predetermined-time neglect more than the temperature to which the deprotection of the block isocyanate is carried out.

[0059] Next, the 2nd hologram record medium of this invention is explained. As an ionizing-radiation hardenability material in the 2nd hologram record medium, electron ray hardenability material and ultraviolet-rays hardenability material are useful, and electron ray hardenability material and ultraviolet-rays hardenability material have the same latter in component except for a photopolymerization initiator containing a sensitizer, and make a principal component the polymer and oligomer which generally have the active group of radical polymerization nature in the structure as a coat formation component.

[0060] especially a desirable thing has the cross-linking component of an acrylate system, an epoxy system, an acetal system, and a chloro methyl system -- they are the polyester resin of low molecular weight, a polyether resin, acrylic resin, an epoxy resin, a urethane resin, an alkyd resin, a spiro acetal resin, a polybutadiene resin, the poly thiol polyene resin, polystyrene resin, etc. comparatively

[0061] Moreover, in order to make the above-mentioned electron ray hardenability material into ultraviolet-rays hardening resin, it is good to mix and use n butylamine, a triethylamine, a tri n-butyl phosphine, etc. as an optical initiator into this as acetophenones, a benzophenone, MIHIRA benzoyl benzoate, alpha-amino KISHIMU ester, tetramethylthiuram monosulfide, thioxan tons, and a photosensitizer.

[0062] the electron ray which a Prior art can use it as it is, for example, is emitted at the stable process of the interference fringe by ionizing-radiation irradiation from various electron ray acceleration machines, such as a cock loft WARUTON type, a BANDE graph type, a resonance transformation type, an insulating core transformer type, a linear model, the Dynamitron type, and a RF type, when it is electron beam irradiation and which has the energy of 100-900KeV preferably 50 to 1,000 KeV -- 0.1 - 100 Mrad -- desirable -- 1-10 -- it can carry out

[0063] moreover, the ultraviolet rays by which it is emitted from the light sources, such as a ultrahigh pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a carbon arc, a xenon arc, and a metal halide lamp, in the case of UV irradiation -- 0.1 - 10000 mJ/cm2 -- desirable -- 10 - 1000 mJ/cm2 It carries out by irradiating.

[0064] As for electron ray hardenability material and ultraviolet-rays hardenability material, in such a photosensitive material, it is good to use it at a rate of 0.1 weight section - 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0065] In addition, as a photosensitive material component, a plasticizer, a glycerol, a diethylene glycol, a triethylene glycol and various kinds of non-ion system surfactants, the cation system surfactant, and the anion system surfactant may be added, for example.

[0066] As a solvent this 2nd hologram record-medium formation material An acetone, a methyl ethyl ketone, A methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, benzene, toluene, A xylene, chlorobenzene, a tetrahydrofuran, a methyl cellosolve, Ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, Ethyl acetate, 1, 4-dioxane, 1, 2-dichloroethane, dichloromethane, It mixes with chloroform, a methanol, ethanol, an isopropanol, etc., and considers as a solution, and on the base material mentioned later, application formation is carried out and it considers as a hologram record layer at 0.1 micrometers - 100 micrometers of thickness after dryness.

[0067] Thus, the produced hologram record medium is recorded by interference of the laser of the 2 flux of light with the Lippmann type or DENISHUKU type hologram formation equipment, and a hologram is formed.

[0068] Hereafter, the protective layer prepared on the 1st or the base material in the 2nd record medium, and a photosensitive layer is explained. As what can be used as a base material of a hologram record-medium layered product, a 1-5mm glass substrate, an acrylic substrate, a polycarbonate substrate, a polyethylene substrate, a polypropylene substrate, a polyethylene-terephthalate substrate, a polystyrene substrate, etc. are mentioned preferably 0.01-100mm in thickness. As an among these especially desirable thing, a mechanical strength is enough, there are few rates of a birefringence, and they are a highly transparent glass substrate, an acrylic substrate, and a polycarbonate substrate.

[0069] Moreover, on the above-mentioned hologram record layer, a protective layer is prepared and a thoria cetyl sirloin film, a polyvinyl alcohol film, a polymethylmethacrylate film, etc. are mentioned as what can be used as a protective coat as what is formed with 0.001-10mm in thickness, desirable transparent resin films with good weatherability, such as a 0.01-0.1mm polyethylene-terephthalate film, a polyethylene film, a polypropylene film, an acrylic film, the poly acetyl sirloin film, and a cellulose-acetate-butylate film, and a spin coat.

[0070] Although many things are considered as a means to obtain the photosensitive-layer protective layer in the 1st and 2nd hologram record media, it is thought that application by this invention is possible also for any. For example, it is the method of sticking a protective coat by the platen or forming it on a spin coat on a base material 1, after applying and drying the solution containing hologram record material on a spin coat, a bar coat, etc.

[0071] [Function and Effect(s) of the Invention] By making the hologram record material which consists of a photopolymer contain a heat cross linking agent, forming, and performing heating crosslinking reaction after hologram record, the 1st hologram record medium of this invention can stabilize the structure of an interference fringe, and it can give the advanced weatherability after record while it maintains the sensitivity at the time of good record. Although this detailed reason is unknown, since it is different from the radical polymerization mechanism in the polymerization of the monomer for [since heat crosslinking reaction occurs according to an addition-reaction mechanism] hologram record, there is almost no volumetric shrinkage and the structure of an interference fringe is maintainable before and after a hardening reaction, an optical property can be maintained and a consistent technical problem can be solved. Moreover, since what is necessary is just to add a little block isocyanate into the volume type hologram photosensitivity material of the dry type recording known from the former, the advantage that the resistance to environment of a hologram can be improved very easily is in it.

[0072] Moreover, since the structure of an interference fringe stabilizes the 2nd hologram record medium of this invention by irradiating the ionizing radiation after hologram record to the layered product which has the hologram record material containing the binder component which performs crosslinking reaction by ionizing radiation, and performing crosslinking reaction, it can give the sensitivity at the time of the difficult good record, and advanced weatherability to the volume type hologram record material of dry type recording by the conventional method. In this invention, the reason for having the above effects is considered because weatherability is obtained that it is high sensitivity since the glass transition temperature at the time of hologram record is low and diffusion of a monomer is easy, and by ionizing-radiation irradiation performing crosslinking reaction to the hologram after record, and making a glass transition temperature high. Since what is necessary is just to carry out little addition of the binder component of ionizing-radiation hardenability at the volume type hologram photosensitivity material of the dry type recording known from the former, it is the effective method of improving the resistance to environment of a hologram very easily.

[0073] The 1st of this invention and the 2nd hologram record medium can maintain an optical property under environment as shown in the following table 2. It is thought that the method of adding [which it came to invent this time when what is depended on the conventional process considered that an optical property deteriorated with these environmental tests] a heat cross linking agent into a photosensitive material, and performing heat bridge formation, or the method of adding ionizing-radiation hardenability material into a photosensitive material, and stiffening is very effective as the method of weatherproof grant.

[0074]

[Table 2]

| 番 号 | 試 験 項 目 |
|-----|-------------------|
| 1 | 6 0 ℃で5 0 0時間放置 |
| 2 | 8 0 ℃で5 0 0時間放置 |
| 3 | 1 0 0 ℃で2 0 0時間放置 |
| 4 | 1 5 0 ℃で2時間放置 |

[0075] The hologram record medium of this invention fits the application the holographic optical element use for hologram scanners as which weatherability is required, for example, an object, the object for laser-beam scanners, the object for the combiners of a turning-the-head-up display, for solar reflectors, etc.

[0076] Hereafter, an example explains this invention.

[0077]

[Example]

(Example 1) The hologram record sensitized material containing a heat cross linking agent was adjusted as follows.

[0078]

Homme NIDEKKUSU 352 (product made from DuPont) The 100 sections Items Sensitized material component The 25 sections A methyl ethyl ketone The 55 sections Toluene 20 **** cross linking agent The 10.1 sections Items Were blocked with m-cresol. tolylene diisocyanate The five sections A glycerol The five sections 1, 3-diacetoxy tetrabutyl stanoxane The hologram record sensitized material which carried out 0.1 section adjustment On a glass substrate (SUZUKI MOTOR glass tech company) with a thickness of 3.0mm, it applies and dries by the spin coat method, a paint film with a thickness of 25 micrometers is formed, and it is the triacetyl-cellulose film (Fuji Photo Film (stock company make) was laminated.) of 50 micrometers of thickness.

[0079] To this, the reflected type hologram diffraction grating was produced using 514nm Ar laser so that the angle of the diffracted light might become 45 degrees.

[0080] Subsequently, a high pressure mercury vapor lamp is used and they are 50 mJ/cm². Ultraviolet rays were irradiated, for 30 minutes, it heat-treated and crosslinking reaction was performed at 120 more degrees C.

[0081] When the optical property of the obtained hologram diffraction grating was measured by 514nm laser, diffraction efficiency was 75% at the diffraction angle of 44.5 degrees. As a result of carrying out the elevated-temperature shelf test in 150 degrees C of this hologram diffraction grating, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 80% at 44.5 degrees, and after 2-hour neglect was found by there being almost no change of an optical property and having good weatherability.

[0082] (Example 2) The hologram record sensitized material containing a heat cross linking agent was adjusted as follows.

[0083]

HRF-750 (product made from DuPont) The 100 sections Items Sensitized material component The 25 sections A methyl ethyl ketone The 55 sections Toluene 20 **** cross linking agent The five sections Items Were blocked by the acetylacetone. tolylene diisocyanate the five sections, in this case an example 1 -- differing -- the product made from sensitization -- since a hydroxyl group is contained in the binder component of resin HRF-750, alcohol is unnecessary for a heat cross linking agent

[0084] The adjusted hologram record sensitized material was applied and dried at the spin coat method on the acrylic substrate (bitter taste rewrite : the Mitsubishi Rayon company make) with a thickness of 3.0mm, the paint film with a thickness of 25 micrometers was formed, and the acrylic sheet (bitter taste rewrite : the Mitsubishi Rayon company make) of 500 micrometers of thickness was laminated.

[0085] To this, the reflected type hologram diffraction grating was produced using 514nm Ar laser so that the angle of the diffracted light might become 62 degrees. A high pressure mercury vapor lamp is used and they are 50 mJ/cm². Ultraviolet rays were irradiated, it heat-treated for 30 minutes at 120 more degrees C, and crosslinking reaction was performed.

[0086] When the optical property of the obtained hologram diffraction grating was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 80% at 61.54 degrees. When the elevated-temperature shelf test in 100 degrees C of this hologram diffraction grating was carried out, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 81% at 61 degrees, and after 200-hour neglect was found by there being almost no change of an optical property and having good weatherability.

[0087] (Example 1 of comparison) In the example 1, the optical property of the hologram diffraction grating completely produced by the same method was examined except having removed the heat cross linking agent.

[0088] When the optical property of the hologram diffraction grating which does not include this heat bridge formation process was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 78% at 44.5 degrees. When the elevated-temperature shelf test in 150 degrees C of this hologram diffraction grating was carried out, as a result of measuring the optical property after 2-hour neglect, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 52% at 38 degrees, and the optical property deteriorated greatly.

[0089] (Example 2 of comparison) In the example 2, the optical property was examined about the hologram diffraction grating completely produced by the same method except having removed the heat cross linking agent. When the optical property of the hologram diffraction grating which does not include this heat bridge formation process was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 66% at 61 degrees. When the elevated-temperature shelf test in 100 degrees C of this hologram diffraction grating was carried out, as a result of measuring the optical property after 200-hour neglect, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 20% at 52 degrees, and the optical property deteriorated greatly.

[0090] (Example 3) The hologram record sensitized material containing an ionizing-radiation hardening type binder was adjusted as follows.

[0091]

Homme NIDEKKUSU 352 (product made from DuPont) The 100 sections Items Sensitized material component The 25 sections A methyl ethyl ketone The 55 sections Toluene 20 section ionizing-radiation bridge formation binder The seven sections Items Chloromethylation polystyrene The five sections A benzophenone The hologram record sensitized material which carried out 2 section adjustment on a glass substrate (SUZUKI MOTOR glass tech company make) with a thickness of 3.0mm It applied and dried by the spin coat method, the paint film with a thickness of 20 micrometers was formed, and the triacetyl-cellulose film (Fuji Photo Film [Co., Ltd.] Co., Ltd. make) of 50 micrometers of thickness was laminated. To this, the reflected type hologram diffraction grating was produced using 514nm Ar laser so that the angle of the diffracted light might become 60 degrees. A ultrahigh pressure mercury lamp (eye air conditioner FIKKU) is used here, and it is 1000 mJ/cm².

It irradiated.

[0092] When the optical property of this hologram diffraction grating was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 70% at 59 degrees. In the elevated-temperature shelf test in 100 degrees of this hologram diffraction grating, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 80% at 59 degrees, and after 200-hour neglect was found by there being almost no change of an optical property and having good weatherability.

[0093] (Example 4) The hologram record sensitized material containing an ionizing-radiation hardening type binder was adjusted as follows.

[0094]

HRF-750 (product made from DuPont) The 100 sections Items Sensitized material component The 25 sections A methyl ethyl ketone The 55 sections Toluene 20 section ionizing-radiation bridge formation binder The five sections Items Polyglycidylmethacrylate The hologram record sensitized material which carried out 5 section adjustment on 3.0mm glass substrate (SUZUKI MOTOR glass tech company make) in thickness It applied and dried by the spin coat method, the paint film with a thickness of 20 micrometers was formed, and the triacetyl-cellulose film (Fuji Photo Film [Co., Ltd.] Co., Ltd. make) of 50 micrometers of thickness was laminated. To this, the reflected type hologram diffraction grating was produced using 514nm Ar laser so that the angle of the diffracted light might become 60 degrees. Electro curtain type EB equipment (ESI) was used here, and it took 3Mard. irradiation 175 KeV.

[0095] When the optical property of this hologram diffraction grating was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 70% at 59 degrees. In the elevated-temperature shelf test in 100 degrees C of this hologram diffraction grating, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 80% at 59 degrees, and after 200-hour neglect was found by there being almost no change of an optical property and having good weatherability.

[0096] (Example 3 of comparison) In the example 3, the optical property was examined about the hologram diffraction grating completely produced by the same method except an ionizing-radiation hardenability resin not being included. When the optical property of the hologram diffraction grating which does not include this heat bridge formation process was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 70% in 60. In the elevated-temperature shelf test in 150 degrees C of this hologram diffraction grating, when the optical property after 2-hour neglect was measured, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 52% at 45 degrees, and the optical property deteriorated greatly.

[0097] (Example 4 of comparison) In the example 4, the optical property was examined about the hologram diffraction grating completely produced by the same method except an ionizing-radiation nature hardening type resin not being included. When the optical property of the hologram diffraction grating which does not include this heat bridge formation process was measured by 514nm laser, the diffraction efficiency of the diffraction angle was 66% at 44 degrees. In the elevated-temperature shelf test in 100 degrees C of this hologram diffraction grating, when the optical property after 200-hour neglect was measured, the diffraction efficiency of a diffraction angle is 20% at 49 degrees, and the optical property deteriorated greatly.

[Translation done.]